

Übung 8

Abgabe: Dienstag, 6. Januar 2004

Aufgabe 1

In Abbildung 1 ist das rotationsaufgelöste Infrarotspektrum des Vibrationsübergangs $v = 0 \rightarrow 1$ von HCl – oder genauer eines Gemischs von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ und $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ – dargestellt.

- 1.1 Wie groß ist die Vibrationsfrequenz von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$? Welcher Wert für die Rotationskonstante B ergibt sich aus dem Abstand der beiden mittleren (Doppel-)Peaks? Wie groß ist der H–Cl-Kernabstand?
- 1.2 Für den Übergang $J = 0 \rightarrow 1$, $v = 0 \rightarrow 1$ berechne man den Abstand zwischen den jeweiligen Peaks für $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ und $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$.
- 1.3 *Fakultativ:* Warum wird der Abstand zwischen den Peaks mit zunehmender Wellenzahl immer kleiner? *Hinweis:* Zentrifugalkraft!

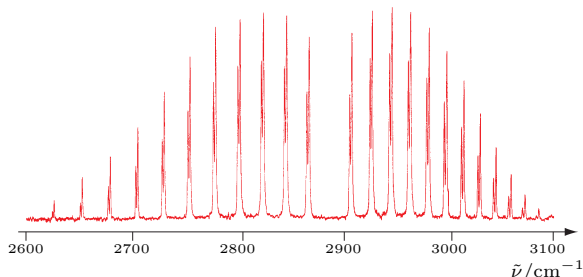


Abbildung 1: Ausschnitt des Infrarotspektrums von HCl

Aufgabe 2

Auf Abbildung 46 im Skript befindet sich eine Abbildung des Rotations-Vibrations-Spektrums von Kohlenmonoxid (genauer $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$).

- 2.1 Wie groß ist die Vibrationsfrequenz von CO?

Die Intensität einer Linie in einem solchen Spektrum ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, mit der das *untere* Niveau des entsprechenden Übergangs thermisch populiert ist.

- 2.2 Wie hängt die Intensität eines Übergangs von der Rotationsquantenzahl J des unteren Niveaus ab? (*Vorsicht!* Entartungen nicht vergessen!)
- 2.3 Bei welchem Übergang ist die Intensität maximal? *Hinweis:* Intensität nach der Rotationsquantenzahl J des unteren Niveaus ableiten.
- 2.4 Bei welcher Temperatur ungefähr wurde das CO-Spektrum im Skript aufgenommen?

Aufgabe 3

In der sogenannten *Raman-Spektroskopie* wird nicht wie bei der üblichen Infrarotspektroskopie die von der Probe *durchgelassene* Strahlung gemessen, sondern die senkrecht zur Einstrahlungsrichtung *gestreute* (vgl. Abbildung 2). Ein Großteil der gestreuten Strahlung hat die gleiche Wellenlänge wie die eingestrahlte (sogenannte Rayleigh-Streuung). Bei einem kleinen

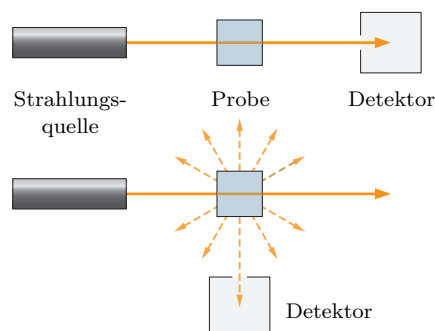


Abbildung 2: Vergleich zwischen Infrarot- (oben) und Raman-Spektroskopie (unten)

Teil der Streustrahlung ist jedoch die Wellenlänge gegenüber der einfallenden Strahlung um bestimmte Beträge verschoben. Dieses Phänomen kann folgendermaßen erklärt werden (vgl. Abbildung 3): Das einfallende Photon der Frequenz ν_1 regt die Molekel, die vorher im Energie-Eigenzustand ψ'' war, in einen unbekanntem Zustand Φ an. Die Molekel fällt nachher zurück in einen anderen Energie-Eigenzustand ψ' und emittiert ein Photon der Frequenz ν_2 . Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen ψ'' und ψ'

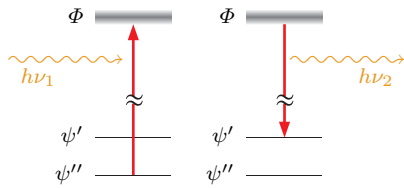


Abbildung 3: Raman-Übergänge

ergibt sich aus der Differenz der Frequenzen ν_1 und ν_2 . Der ganze Vorgang wird als *Raman-Übergang* zwischen den Zuständen ψ'' und ψ' bezeichnet. Für solche Raman-Übergänge gelten die folgenden Auswahlregeln:

$$\Delta v = 0, \pm 1 \quad \text{für die Vibrationsquantenzahl,}$$

$$\Delta J = 0, \pm 2 \quad \text{für die Rotationsquantenzahl.}$$

- 3.1** Man erstelle ein Energieniveauschema für eine zweikernige Molekel mit den Niveaux $v = 0, 1$ und $J = 0, \dots, 4$ und zeichne die erlaubten Raman-Übergänge ein.
- 3.2** Wie groß ist der Energieunterschied zwischen zwei Rotationsniveaux mit den Quantenzahlen $J + 2$ und J ?
- 3.3** Man skizziere das Raman-Spektrum der Molekel (Rayleigh-Streuung nicht vergessen!) mit Angabe der Abstände zwischen den einzelnen Peaks.